

日本国特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

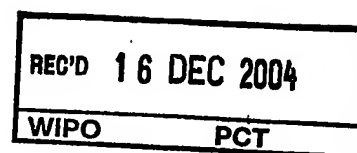
26.10.2004

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日 2003年10月24日
Date of Application:

出願番号 特願2003-365058
Application Number:
[ST. 10/C]: [JP 2003-365058]



出願人 日本原子力研究所
Applicant(s): 住友電工ファインポリマー株式会社

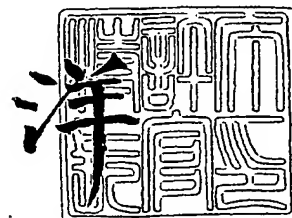
Best Available Copy

PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

2004年12月 2日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

小川



【書類名】 特許願
【整理番号】 15246
【提出日】 平成15年10月24日
【あて先】 特許庁長官殿
【国際特許分類】 C08L101/16
【発明者】
 【住所又は居所】 群馬県高崎市綿貫町 1 2 3 3 番地 日本原子力研究所高崎研究所内
 【氏名】 長澤 尚胤
【発明者】
 【住所又は居所】 群馬県高崎市綿貫町 1 2 3 3 番地 日本原子力研究所高崎研究所内
 【氏名】 八木 敏明
【発明者】
 【住所又は居所】 群馬県高崎市綿貫町 1 2 3 3 番地 日本原子力研究所高崎研究所内
 【氏名】 吉井 文男
【発明者】
 【住所又は居所】 大阪府泉南郡熊取町大字野田 9 5 0 番地 住友電工ファインポリマー株式会社内
 【氏名】 金澤 進一
【発明者】
 【住所又は居所】 大阪府泉南郡熊取町大字野田 9 5 0 番地 住友電工ファインポリマー株式会社内
 【氏名】 川野 清
【発明者】
 【住所又は居所】 大阪府泉南郡熊取町大字野田 9 5 0 番地 住友電工ファインポリマー株式会社内
 【氏名】 中谷 吉弘
【発明者】
 【住所又は居所】 群馬県桐生市天神町 1 丁目 5 番 1 号 群馬大学工学部内
 【氏名】 三友 宏志
【特許出願人】
 【識別番号】 000004097
 【氏名又は名称】 日本原子力研究所
【特許出願人】
 【識別番号】 599109906
 【氏名又は名称】 住友電工ファインポリマー株式会社
【代理人】
 【識別番号】 100072660
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 大和田 和美
【手数料の表示】
 【予納台帳番号】 045034
 【納付金額】 21,000円
【提出物件の目録】
 【物件名】 特許請求の範囲 1
 【物件名】 明細書 1
 【物件名】 図面 1
 【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 0205782

【書類名】 特許請求の範囲**【請求項 1】**

生分解性脂肪族ポリエステルと低濃度のアリル基を有するモノマーの混合物からなり、電離性放射線の照射あるいは化学開始剤の混合で架橋構造とされた状態で加熱下で延伸されており、

延伸時の温度以上で加熱されると収縮率が40%以上80%以下の範囲で収縮する構成としていることを特徴とする生分解性熱収縮材。

【請求項 2】

上記生分解性脂肪族ポリエステルとしてポリ乳酸を用い、ゲル分率（ゲル分乾燥重量／初期乾燥重量）は10%以上90%以下で、140℃以下では収縮率が10%未満で、160℃以上で収縮率が40%以上80%以下である請求項1に記載の生分解性熱収縮材。

【請求項 3】

生分解性原料中に架橋型多官能性モノマーを低濃度で添加して混練し、該混合物を所要形状に成形した後、

電離性放射線を照射して橋架け反応を生じさせ、ゲル分率を10%以上90%以下とし、上記電離性放射線の照射後に、生分解性原料の溶融温度以上、溶融温度+20℃以下の範囲で加熱しながら延伸させて形成し、

上記延伸時の温度以上で加熱されると収縮率が40%以上80%以下の範囲で収縮する熱収縮材としていることを特徴とする生分解性熱収縮材の製造方法。

【請求項 4】

生分解性脂肪族ポリエステル中にアリル基を有するモノマーを低濃度で添加して混練し、該混合物を所要形状に成形した後、

電離性放射線を1kGy以上150kGy以下で照射して、橋架け反応を生じさせて架橋構造とし、そのゲル分率（ゲル分乾燥重量／初期乾燥重量）を10%以上90%以下とし、

上記電離性放射線の照射後に60℃～200℃の範囲で加熱しながら延伸させて形成し、上記延伸時の温度以上で加熱されると収縮率が40%以上80%以下の範囲で収縮する熱収縮材としていることを特徴とする生分解性熱収縮材の製造方法。

【請求項 5】

上記生分解性脂肪族ポリエステルとしてポリ乳酸を用い、配合する上記アリル基を有するモノマーはポリ乳酸100重量%に対して、0.7重量%以上3.0重量%以下で添加して混練し、

上記混合物を、薄いフィルム状、厚みのあるシート状、チューブ状に成形後に、電離性放射線を5kGy以上50kGy以下で照射して橋架け反応を発生させて架橋構造とし、そのゲル分率を50%以上70%以下とし、

上記架橋構造とした後に、150℃以上180℃以下で加熱して、延伸倍率2～5倍に延伸している請求項4に記載の生分解性熱収縮材の製造方法。

【請求項 6】

上記アリル基を有するモノマーとしてトリアリルイソシアヌレートを用い、該トリアリルイソシアヌレートの配合量をポリ乳酸100重量%に対して0.7重量%以上2.0重量%以下とし、該混合物を成形後に、電子線を10kGy以上30kGy以下で照射し、かつ、上記延伸時において160℃以上180℃以下で加熱している請求項5に記載の生分解性熱収縮材の製造方法。

【書類名】明細書

【発明の名称】生分解性熱収縮材および該生分解性熱収縮材の製造方法

【技術分野】

【0001】

本発明は、生分解性熱収縮材および該生分解性熱収縮材の製造方法に関し、詳しくは、合成生分解性高分子材料からなり、耐熱性を備えると共に熱収縮率が大きい特性を有し、フィルム、包装材、保護材、シール材等として、従来プラスチックで成形されている製品の代替品として好適に用いることができ、生分解性能を有することにより使用後の廃棄処理問題の解決が図れるものである。

【背景技術】

【0002】

石油合成高分子材料からフィルム、容器、熱収縮材等の多種の製品が成形されているが、使用後の燃焼廃棄処理に問題が発生している。即ち、燃焼時に発生する熱及び排出ガスによる地球温暖化、更に燃焼ガス及び燃焼後残留物中の毒性物質による食物や健康への影響等の問題、廃棄処理廃棄埋設処理地の確保など、社会的な問題となっている。

これらの問題に対して、デンプンやポリ乳酸を代表とするなどの生分解性高分子は、石油合成高分子の廃棄処理の問題点を解決する材料として従来から注目されてきた材料である。生分解性高分子は、石油合成高分子に比べて、燃焼に伴う熱量が少なく自然環境での分解再合成のサイクルが保たれる等、生態系を含む地球環境に悪影響を与えない。中でも、強度や加工性の点で、石油合成高分子に匹敵する特性をもつ脂肪族ポリエステル系の樹脂は、近年注目を浴びてきた素材である。

【0003】

特に、ポリ乳酸は、植物から供給されるデンプンから作られ、近年の大量生産によるコストダウンで他の生分解性高分子に比べて非常に安価になりつつある点から、現在その応用について多くの検討がなされている。

ポリ乳酸は、その特性の面から見ても汎用の石油合成高分子に匹敵する加工性、強度を持つことから、その代替材料に最も近い生分解性樹脂である。またアクリル樹脂に匹敵する透明性からその代替や、ヤング率が高く形状保持性がある点からは電気機器の筐体等のABS樹脂の代替等、様々な用途への応用が期待される。

【0004】

しかしながら、ポリ乳酸は60℃近辺と比較的低い温度にガラス転移点をもち、その温度前後で所謂ガラス板が突然ビニル製のテーブルクロスになってしまうというほどに、ヤング率が激減し、もはや低温時の形状を維持することが困難になるという、致命的な欠点を持つ。

かつ、160℃と比較的高い融点に達するまでは溶融しないポリ乳酸の結晶部分が、大きな塊状を示さない微結晶であり、通常の結晶化度では結晶部分だけで全体の強度を支えるような構造になりにくいことも激しいヤング率変化の一因ではあるが、非結晶の部分が自由に動くようになる温度であるガラス転移点前後でその変化が起こることから、非結晶部分が60℃以上でほとんど分子間の相互作用を失うことに大きな原因があると言える。

【0005】

耐熱性を改善するため、放射線を照射して架橋構造とすることは、従来より知られている。例えば、汎用樹脂である100℃付近で溶融するポリエチレンに対して100kGy程度の放射線を照射することで耐熱ポリエチレンが得られている。また、ポリマー単独では分解しやすい材料や橋架け効率が低い材料では、反応性の高い多官能性モノマーを添加すると放射線による橋架けを促進できることも知られている。

なお、生分解性ポリマーについての耐熱性改善については、ポリ乳酸では放射線を照射しただけでは分解のみが生じ、有効な橋かけが得られないことが知られている。

【0006】

一方、医療用途で用いられる生分解材料として、特開2002-114921号公報（

出証特2004-3109844

特許文献1) および特開 2003-695号公報(特許文献2)で、耐熱性の改良ではなく、滅菌のために放射線を照射することが開示されている。

即ち、特許文献1では、生分解性ポリマーにトリアリルイソシアヌレート等の多官能性モノマーを添加することで、加熱成形および放射線滅菌した後の重量平均分子量低下が初期の30%以下に抑制される組成物が提供されている。

特許文献2では、生体内で利用されるコラーゲン、ゼラチン、ポリ乳酸、ポリカプロラクトン等の高分子にトリアリルイソシアヌレート等の多官能性トリアジン化合物を含有させ、放射線を照射することで滅菌可能とした医用材料が提供されている。

特許文献1および2の組成物は、生分解性ポリマーの熱成形時の熱履歴および放射線照射による滅菌過程での生分解性ポリマーの分子量低下を抑制するため、多官能性モノマーを添加している。

【0007】

この場合、多官能性モノマーは、通常、全体の5重量%以上の高濃度で添加されるが、高濃度に多官能モノマーが添加された生分解材料に放射線を照射しても100%反応させることは難しく、未反応モノマーが橋かけモノマーに残留して橋かけ効率が悪くなり、加熱により容易に変形し、耐熱性が悪くなる問題がある。

一般に、生分解性材料はその99%以上が微生物の働きにより分解されるものとして分類されるため、多官能性モノマーを用いる橋かけ技術を生分解性材料について適用する場合には、多官能性モノマーの濃度によっては生分解性材料の範疇から外れることとなる。

【0008】

熱収縮材については、従来、ポリエチレンを利用した熱収縮材が市販されている。此の種の熱収縮材は電線の接続部の被覆等に利用されているが、電線は使用時の発熱により100℃を越える事もある。70～80℃で変形、50～60℃で収縮すれば、このような用途には使用できない。また、通常の用途でも、例えば、夏場の自動車の内部など60℃以上になる環境はありうるため、非常に用途が限定される。

【0009】

生分解性を有する熱収縮材については、一般的な熱収縮材のように100～120℃以上の温度で、かつ、40%以上の収縮率で収縮可能な、使い勝手の良い熱収縮材は、従来提供されていなかった。

この種の生分解材料よりなる熱収縮材として、特開 2003-221499号公報(特許文献3)で、ポリ乳酸系重合体とポリ乳酸系重合体以外の脂肪族系ポリエステルとの混合物に、ポリカルボジイミドを配合して透明性を向上させたポリ乳酸系熱収縮材が提供されている。

しかしながら、ポリ乳酸を含むポリ乳酸系熱収縮材では、前記したように、ポリ乳酸はガラス転移温度が50～60℃であるため、加熱により変形し易く、耐熱性が劣る問題がある。また、特許文献3のポリ乳酸系熱収縮材では延伸時に、ポリ乳酸のガラス転移温度(60℃弱)より若干高い70～80℃で加熱して延伸し、ポリ乳酸の融点以上で延伸していないため、加熱時における熱収縮は、変形に対する復元力が弱い結晶部分の収縮であるため、熱収縮率は30～40%程度となっている。

【特許文献1】特開 2002-114921号公報

【特許文献2】特開 2003-695号公報

【特許文献3】特開 2003-221499号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0010】

上記問題に鑑みて、本発明は、生分解材の耐熱性を高めて、高温環境下で好適に使用できるようにし、かつ、熱収縮性が大きい熱収縮材を提供することを課題としている。

具体的には、ガラス転移点以上で激しく低下する形状保持性を改良するとともに、工業生産性にも優れたポリ乳酸からなる熱収縮材およびその製造方法を提供することを課題としている。

【課題を解決するための手段】

【0011】

本発明者は、この問題について鋭意研究を重ねた結果、生分解性脂肪族ポリエステルにアリル系モノマーを混合し、放射線照射等により、一定条件以上の分子同士の架橋を行うことでこの問題を解決できることを見出した。特に、従来、放射線崩壊型で一般的なモノマーでは架橋しないと考えられてきたポリ乳酸については、アリル系モノマーにて非結晶部分を十分に架橋させることで、その高温における形状維持性を大きく改善できることを見いだした。

【0012】

上記知見に基づいてなされた本発明は、第一に、生分解性脂肪族ポリエステルと低濃度のアリル基を有するモノマーの混合物からなり、電離性放射線の照射あるいは化学開始剤の混合で架橋構造とされた状態で加熱下で延伸されており、

延伸時の温度以上で加熱されると収縮率が40%以上80%以下の範囲で収縮する構成としていることを特徴とする生分解性熱収縮材を提供している。

【0013】

詳細には、上記生分解性脂肪族ポリエステルとしてポリ乳酸を用い、架橋によるゲル分率（ゲル分乾燥重量／初期乾燥重量）は10～90%で、140℃以下で収縮率が10%未満で、160℃以上で収縮率が40～80%である生分解性熱収縮材としていることが好ましい。収縮率とは、下記のように定義される。

シートの場合は、

$$(\text{長さ}) \text{ 収縮率}(\%) = (\text{収縮前長さ} - \text{収縮後長さ}) / (\text{収縮前の長さ}) \times 100$$

チューブの場合は、

$$(\text{内径}) \text{ 収縮率}(\%) = (\text{収縮前内径} - \text{収縮後内径}) / (\text{収縮前内径}) \times 100$$

したがって、収縮率50%は元の長さ（内径）の1/2（50%）になり、

収縮率80%は元の長さ（内径）の20%になる。

【0014】

上記生分解性熱収縮材は、様々な特性において汎用石油合成高分子からなる熱収縮材と同等の特性を持ち、それを代替しうる生分解性の熱収縮材となる。

生分解性原料として用いる脂肪族ポリエステルは、例えば、ポリ乳酸、そのL体、D体、または混合物、ポリブチレンサクシネート、ポリカプロラクトン、ポリヒドロキシブチレートなどが挙げられる。これらを単独あるいは2種類以上を混合して利用可能であるが、コスト面や特性面からは、特にポリ乳酸類が適している。

【0015】

さらに、上記生分解性脂肪族ポリエステルへの添加物として、柔軟性を向上させる目的で、グリセリンやエチレングリコール、トリアセチルグリセリンなどの常温では液状の可塑剤、あるいは常温では固形の可塑剤としての、ポリグルコール酸やポリビニルアルコール等の生分解性樹脂の添加、あるいは、ポリ乳酸に少量のポリカプロラクTONを可塑剤として添加する等、他の生分解性脂肪酸ポリエステルを添加することは可能であるが、本発明においては必須ではない。

【0016】

脂肪族ポリエステルに混合する架橋型多官能性モノマーとしては、一分子内に二つ以上の二重結合を持つアクリル系およびメタクリル系の多官能性モノマー、例えば1, 6ヘキサンジオールジアクリレート、トリメチロールプロパントリメタクリレート（以下、TMPと記す）などでも効果はあるが、比較的低濃度で高い架橋度を得るために、次に挙げるアリル基を有するモノマーを用いている。

トリアリルイソシアヌレート、トリメタアリルイソシアヌレート、トリアリルシアヌレート、トリメタアリルシアヌレート、ジアリルアミン、トリアリルアミン、ジアクリルクロレンテート、アリルアセテート、アリルベンゾエート、アリルジプロピルイソシナヌレート、アリルオクチルオキサレート、アリルプロピルフタレート、ビチルアリルマレート、ジアリルアジペート、ジアリルカーボネート、ジアリルジメチルアンモニウム

クロリド、ジアリルフマレート、ジアリルイソフタレート、ジアリルマロネート、ジアリルオキサレート、ジアリルフタレート、ジアリルプロピルイソシアヌレート、ジアリルセバケート、ジアリルサクシネート、ジアリルテレフタレート、ジアリルタトレート、ジメチルアリルフタレート、エチルアリルマレート、メチルアリルフマレート、メチルメタアリルマレート。

【0017】

上記アリル基を有するモノマーのうちで望ましいのは、トリアリルイソシアヌレート（以下、TAICと記す）、トリメタアリルイソシアヌレート（以下TMAIC）であり、特に、TAICはポリ乳酸に対する効果が高い。また、TAIC、TMAICと、加熱によって相互に構造変換しうる、トリアリルシアヌレートおよびトリメタアリルシアヌレートも実質的に効果は同様である。

【0018】

上記アリル基を有するモノマーの濃度比率は、ポリ乳酸類100重量%に対して、0.5重量%では殆ど架橋反応が生じない。よって、本発明の目的である耐熱性および高収縮性を得るためにゲル分率を10～90%とするには、モノマー濃度は0.5重量%では十分ではなく、0.7重量%～3重量%が好ましい。

また、3重量%以上では効果に顕著な差がなく、5重量%程度の高濃度になると、すぐに80%以上にゲル分率が上がって制御しにくくなる。

なお、熱収縮率を高めるためにはゲル分率は50～70%が好ましくであり、そのためには上記モノマーは0.7～2重量%の範囲でよく、0.8～0.9重量%が最も好ましい。

【0019】

架橋の程度は、ゲル分率により評価することができる。

ゲル分率は照射橋かけ又は化学橋かけを行ったフィルムの所定量を200メッシュの金網に包み、クロロホルム溶剤の中で48時間煮沸する。次いで、溶解したゾル分を除き金網中に残ったゲル分を50℃で24時間乾燥しその重量を求める。ゲル分率は次式により算出している。

$$\text{ゲル分率 (\%)} = (\text{ゲル分乾燥重量}) / (\text{初期乾燥重量}) \times 100$$

【0020】

上記混合物を架橋構造とするために、電離性放射線の照射しているが、化学開始剤を混合して架橋反応を発生させても良い。

電離性放射線を照射する場合、橋架けに使用する電離性放射線は、 γ 線、エックス線、 β 線或いは α 線などが使用できるが、工業的生産にはコバルト-60による γ 線照射や電子加速器による電子線が好ましい。照射量はモノマーの濃度にも多少依存し、1～150 kGyでも架橋は認められるが、橋架け効果および高温時の強度向上効果が出てくるのは5 kGy以上で、より望ましくは効果が確実な10 kGy以上である。

一方、脂肪族ポリエステルとして好ましいポリ乳酸は、樹脂単独では放射線で崩壊する性質を持つため、必要以上の照射は架橋とは逆に分解を進行させることになる。したがって、上限は80 kGy、好ましくは50 kGyである。

【0021】

このように、本発明では、上記架橋型多官能性モノマーの添加量のある程度ゲル化する範囲内で、且つ、出来るだけ少量として低濃度にするることにより、後工程での電離性放射線の照射時にゲル分率を10～90%、好ましい50～70%になるようにして、耐熱性を高めると同時に収縮率を高くしている。ゲル分離は低すぎると当然のことながら記憶形状すべきネットワークが形成されず収縮しない。

従来の石油合成樹脂の熱収縮材で収縮に必要なゲル分率が10～30%であるのに対して、本発明では、脂肪族ポリエステル、特に、ポリ乳酸のゲル分率を90%まで高めても熱収縮性を付与できるようにしている。

なお、ゲル分率が余り高すぎると、橋架けしたネットワークが強固すぎて収縮する力が高いものの変形量、即ち、延伸できる量が小さくなり、その結果、収縮率はとしては小さ

くなるため、ゲル分率は前記したように50～70%が好ましい。

【0022】

本来、ポリ乳酸は放射線崩壊型の樹脂であるが、架橋されたポリ乳酸は部分的に分解されても一部分が架橋されたネットワークに接続していれば、見かけ上ゲル分率は下がらない。しかし、形状記憶という目的に鑑みれば、このような接続しているものの形状記憶には役立たないゲルの部分が多い構造よりも、架橋しているポリ乳酸分子が多く、点で繋がって網状に強い骨格をなし、かつ、加熱時に自由に動く非架橋の部分が多いほど、収縮力も変形量も高くなって高い収縮率になるといえる。従って、本発明の場合は理想的にはモノマーの架橋反応が完了した直後がその状態である。

更に詳しくは、横軸に照射量、縦軸にゲル分率をとった図1に示すグラフでは、照射量を増やしていくにつれてゲル分率は上がっていき、それが飽和してゲル分率の上昇が止まってゲル分率が横ばいになる直前、グラフの変曲点付近であると言える。

その理想的な状態は、当然モノマーの濃度により相違する。高濃度では高いゲル分率で飽和し、低濃度では低いゲル分率で飽和する。

本発明者らの検討によれば、理想的なゲル分率は前記したように50～70%で、この理想的な状態、グラフにおける変曲点を迎えるモノマー濃度は前記したように0.7～1.3重量%である。

なお、架橋反応の終了後に、電離性放射線の照射を続けると、ポリ乳酸の分子自身が溶解して、ゲル分率としては架橋していることになってゲル分率が大きくなっても、架橋の網があちこち切断された構造となって、架橋している分子が形状記憶に寄与しなくなる。そのため、同じゲル分率、例えば50～70%であっても、照射量の増加に伴いゲル分率がピークを過ぎた後、低下し過ぎて50～70%になったものは不適となる。

【0023】

上記のように、ゲル分率を10～90%、好ましくは50～70%とすることで、ポリマー内に無数の三次元網目構造が生成し、ガラス転移温度以上でも変形しない耐熱性を付与することができる。

一方、後述するように、延伸時において、ポリ乳酸の融点以上の温度で加熱して延伸しているため、ポリ乳酸は非結晶部分と共に結晶部分も解けて延伸される。その形状のまま冷却されると非結晶部分と結晶部分が固まって延伸が維持されるが、モノマーによる強固な三次元網目構造が延伸による歪みを記憶している。その後、再び加熱するとガラス転移温度で非結晶部分が溶けても結晶部分によって延伸は維持され、融点に達して結晶部分が溶けて初めて三次元網目構造に蓄えられていた歪みが解放されて収縮して元の形状に回復する。

例えば、ポリ乳酸類の生分解性熱収縮材であれば、延伸時の温度を160～180℃とすれば、160℃以上の加熱で収縮し、強固な三次元網目構造より収縮率を40～80%と飛躍的に高めることができる。

【0024】

放射線照射の代わりに化学開始剤を用いて架橋反応を発生させる場合、生分解性材料にその融点以上の温度でアリル基を有するモノマーと化学開始剤とを加え、よく混練し、均一に混ぜた後、この混合物からなる成形品を、化学開始剤が熱分解する温度まで上げている。

本発明に使用することができる化学開始剤は、熱分解により過酸化ラジカルを生成する過酸化ジクミル、過酸化プロピオニトリル、過酸化ペンソイル、過酸化ジエーブチル、過酸化ジアシル、過酸化ベラルゴニル、過酸化ミリストイル、過安息香酸エーブチル、2,2'-アゾビスイソブチルニトリルなどの過酸化物触媒又はモノマーの重合を開始する触媒であればいずれでもよい。橋かけは、放射線照射の場合と同様、空気を除いた不活性雰囲気下や真空中で行うのが好ましい。

【0025】

本発明の生分解性熱収縮材の製造方法は、基本的には、生分解性原料中に架橋型多官能性モノマーを低濃度で添加して混練し、該混合物を加熱加圧でプレスした後に急冷して所

要形状に成形した後、電離性放射線を照射して橋架け反応を生じさせ、ゲル分率を10%以上90%以下とし、上記電離性放射線の照射後に、上記生分解性原料の熔融温度以上で、生分解性原料の融点+20℃以下の範囲で加熱しながら延伸させて形成している。

該製造方法によれば、上記延伸時の温度以上で加熱されると収縮率が40%以上80%の範囲で収縮する熱収縮材とすることができる。

【0026】

上記熱収縮率が40～80%の生分解性熱収縮材の製造方法としては、具体的には、生分解性脂肪族ポリエステル中にアリル基を有するモノマーを低濃度で添加して混練し、該混合物を所要形状に成形した後、

電離性放射線を1kGy以上150kGy以下で照射して、架橋反応を生じさせ、ゲル分率を10%以上90%以下とし、

上記電子線の照射後に60℃～200℃の範囲で加熱しながら延伸させて形成し、延伸時の温度以上で加熱されると収縮率が40%～80%の範囲で収縮する熱収縮材としている。

【0027】

上記生分解性脂肪族ポリエステルとしてポリ乳酸を用いた場合、配合する上記アリル基を有するモノマーはポリ乳酸100重量%に対して、0.7重量%以上3.0重量%以下で添加して混練し、

上記混合物を、薄いフィルム状、厚みのあるシート状、チューブ状に成形後に、電離性放射線を5kGy以上50kGy以下で照射して架橋反応を発生させ、ゲル分率を50～70%とし、

上記架橋構造とした後に、150℃以上180℃以下で加熱して、延伸倍率2～5倍に延伸している。

【0028】

より好ましくは、上記アリル基を有するモノマーとしてトリアリルイソシアヌレートを用い、該トリアリルイソシアヌレートの配合量をポリ乳酸100重量%に対して0.7重量%以上2.0重量%以下とし、該混合物を成形後に、電子線を10kGy以上30kGy以下で照射し、かつ、上記延伸時において160℃以上180℃以下で加熱している。

【0029】

上記アリル基を有するモノマーはポリ乳酸100重量%に対して、0.7重量%以上3.0重量%以下としているのは、前述したように、耐熱性および高収縮性を得るためには、0.7重量%は必要であり、3重量%を越えても効果に差がなく、5重量%を越える高濃度にすると殆どゲル化しない架橋が促進されないことによる。

【0030】

電子線の照射量を5kGy以上50kGy以下としているのは、前述したように、照射量はモノマーの濃度にも多少依存し、1～150kGyでも架橋は認められるが、橋架け効果および高温時の強度向上効果が出てくるのは5kGy以上であり、ポリ乳酸では50kGyを越えると、架橋とは逆に分解を進行させるためである。

好ましくは10kGy以上50kGy以下、最も好ましくは15kGy以上30kGy以下である。

【0031】

架橋反応終了時のゲル分率を10～90%、好ましくは50～70%としているのも、前述したように、この範囲であれば、架橋向上で耐熱性が高められると同時に、熱収縮率を大きくすることができるためである。なお、ゲル分率を60%近傍とすることで、160℃以上の加熱で40～80%の収縮性を得ることができる。

【0032】

延伸性評価では、ゲル分率は50～70%が◎、10～50と70～90%が○、10～6%が△、5～0%と90～96%が×であった。

これは、架橋によるネットワークによって形状記憶するので、架橋密度が50%より低く、特に10%未満と低下すると収縮性および耐熱性が失われる一方、70%を越え、特

に90%を越えると架橋が進みすぎて、形状が強固になって変形しにくくなるため、延伸性、収縮性が低下する。よって、耐熱性および熱収縮性の両方を付与できる範囲は10～90%で、その中で50～70%の範囲が延伸性および熱収縮性が優れることとなると認められた。

【0033】

延伸前のゲル分率に応じた網目構造と、延伸と、熱収縮との関係を図1に示す如す。図1中において黒丸が結晶部分A、それ以外が非結晶部分Bであり、斜線が網目Cである。ゲル分率50～70%の架橋構造とされた図1(A)に示すシート10を160～180℃の加熱下で延伸すると、図1(B)に示すように、網目Cの傾斜角度が変わって伸びた状態となる。この延伸されたシートがポリ乳酸のガラス転移温度の60℃以上で加熱されると、図1(C)に示すように、非結晶部分Bが溶ける。さらに、ポリ乳酸の溶融温度160℃以上で加熱されると、結晶部分Aも溶けるが、網目Cは分子が完全に結合しているためにとけず、網目が形状記憶性が高いことより、延伸により伸びた網目Cが元の図1(D)に示す形状に戻り、収縮することとなる。

【0034】

なお、図2は、ポリ乳酸を原料とし架橋構造とされていないシートの場合を示し、図2(A)に示すシート1が70～80℃の加熱条件下で図2(B)に示すように延伸させるた後、ポリ乳酸のガラス転移温度付近で図2(C)に示すように非結晶部分Bは溶けて形状が変形し、図2(D)に示すように、融点以上で加熱すると結晶部分Aも溶けてしまうこととなる。

【0035】

架橋後における延伸時の加熱条件を60℃～200℃、好ましくは150℃以上180℃以下、最も好ましくは160℃以上180℃以下としているのは、架橋されたポリ乳酸の非結晶が動き出す温度(ガラス転移温度)が60℃弱、結晶も解ける融点が150～160℃であることに起因している。

ガラス転移温度以上で融点までの範囲(60～150℃)で延伸すると、ガラス転移温度で非結晶がとけて変形するので、60℃で熱収縮が発生するが、結晶部分は収縮しないため、熱収縮率は大きくなる。よって、熱収縮率を大きくするためには、結晶部分も解ける150℃以上で延伸させておき、150℃～160℃で収縮させることにより、熱収縮率を40～80%と大きくすることができる。

よって、延伸時の加熱温度は150℃以上が好ましい。なお、200℃とすると短時間で延伸させる必要があるため、180℃以下が好ましい。最も好ましいのは、融点以上の160℃以上180℃以下である。

【0036】

上記加熱温度で延伸する際、延伸倍率を2～5倍としている。これは、ポリ乳酸類の生分解性熱収縮材では、熱収縮率を40～80%としていることに対応している。

なお、熱収縮率は、延伸率にかかわらず、140℃までの温度では収縮率は5%以下であり、150℃で収縮率は40%前後である。しかし、160℃以上に加熱すると、65～70%となるため、延伸倍率は2倍以上3倍以下、より好ましくは2.5倍以下としている。

延伸は1軸、2軸、多軸のいずれでも良く、ロール法、デンター法、チューブ法等の方法で延伸している。

【発明の効果】

【0037】

上述した如く、本発明によれば、アシル基を有するモノマーの添加により電離性放射線の照射時に、ポリ乳酸等の生分解性脂肪族ポリエステルの架橋が促進され、ゲル分率を10～90%としているため、延伸により5倍程度まで延伸させることができると共に、この延伸させた熱収縮材を融点以上に加熱すると、形状記憶している網目により収縮率40～80%程度までの熱収縮させることができる。かつ、ポリ乳酸のガラス転移温度程度では溶融しない結晶部分と網目とにより形状が変形せず、耐熱性を有するものとなる。

【発明を実施するための最良の形態】**【0038】**

以下、本発明の実施形態を説明する。

実施形態の生分解性熱収縮材は、ポリ乳酸にTAIC（トリアリルイソシアヌレート）を低濃度で配合し、ポリ乳酸を100重量%とするとTAICを0.7～0.9重量%で配合している。

上記ポリ乳酸を溶解した状態でTAICを添加して混練し、この混合物を180℃で加圧加熱成形（熱プレス）した後、約100℃/分で急冷して常温として所要厚さのシートとして成形している。

該シートを空気を除いた不活性雰囲気中で、加圧電圧2MeV、電流値1mAで電子線を10～30kGyで照射し、TAICによりポリ乳酸の分子の架橋とポリ乳酸の分子自体の溶解とを同時に進行させ、架橋終了状態で、ゲル分率を50～70%としている。

電子線照射後のシートを160℃～180℃まで加熱して、最大5倍まで1軸延伸させている。延伸後は、延伸状態の固定したまま室温まで冷却し、生分解性熱収縮材を製造している。

【0039】

上記のようにゲル分率が10～90%の架橋構造としているため、延伸工程で最大5倍程度まで延伸させることができる一方、融点以上の加熱時に架橋の網目による形状記憶で40～80%程度収縮させることができる。かつ、融点以上まで加熱されない限り、架橋構造によるネットワークにより形状変形が発生するのを抑止でき、耐熱性を高めることができる。

【0040】

なお、本発明の生分解性熱収縮材は上記実施形態の限定されず、生分解材の原料の種類、アリル基を有するモノマーの種類および配合量を変えることで、電子線の照射量、該電子線の照射による架橋によるゲル分率、延伸時の加熱温度、延伸倍率等は前記本発明の範囲内で変更しえる。其の際、延伸時の加熱温度を生分解材の原料の融点以上で且つ融点近傍）まで加熱し、この加熱条件下で延伸して熱収縮材を製造している。これにより、該加熱温度以上で加熱すると、熱収縮率を80%程度まで高めることができる。

【0041】

（実施例および比較例）

下記の表1に示す42種類のサンプルを作成した。

脂肪族ポリエステルとして、微粉末状のポリ乳酸（三井化学製レイシアH-100J）を使用した。ポリ乳酸を略閉鎖型混練機ラボプラスミルにて、180℃で融解させ透明になるまで十分溶融混練した中に、アリル系モノマーの1種であるTAIC（日本化成株式会社製）をポリ乳酸に対してそれぞれ下記の表1に示すように、0重量%、0.5重量%、1.0重量%、2.0重量%、3.0重量%で配合し、回転数20rpmで10分間良く練って混合した。

その後、この混練物を180℃で熱プレスにて1mm厚のシートを作製した。このシートを、空気を除いた不活性雰囲気下で電子加速器（加速電圧2MeV 電流量1mA）により電子線を照射した。照射量を下記の表1に示すように、0kGy、10kGy、20kGy、30kGy、50kGy、80kGy、120kGyとした。

ついで、電子線照射後のシートを180℃で加熱して、最大2.5倍まで延伸した。延伸後に、その状態で固定して室温まで冷却し、熱収縮サンプルを製造した。

【0042】

【表 1】

照射量	TAIC濃度 0%	0.5%	1.0%	1.5%	2.0%	3.0%
0 kGy	× 0%	× 0%	× 0%	× 0%	× 0%	× 0%
10 kGy	× 0%	× 0%	○ 12%	◎ 50%	◎ 58%	◎ 66%
20 kGy	× 0%	× 3%	◎ 56%	○ 80%	○ 83%	△ 86%
30 kGy	× 0%	× 5%	◎ 69%	○ 78%	○ 90%	× 91%
50 kGy	× 0%	× 5%	◎ 55%	○ 77%	○ 86%	× 93%
80 kGy	× 0%	× 9%	△ 51%	△ 76%	△ 84%	× 96%
120 kGy	× 0%	× 0%	△ 47%	△ 68%	△ 83%	× 93%

【0043】

42種類のサンプルについて延伸性を評価すると共に、ゲル分率を測定し、その結果を表1に示す。ゲル分率は前記した方法で測定している。ゲル分率は各サンプルの下段に記載した。

ゲル分率と電子線照射量との関係を図3のグラフに示す。

【0044】

「延伸性の評価方法」

延伸倍率を元の長さの2.5倍まで延伸できなかったサンプルについて、切れずに延伸できる倍率を段階的に評価し、各サンプルの上段に記載した。

×＝殆ど延伸できないサンプル

△＝延伸が1.2～2.0倍で切断したサンプル

○＝2.0～2.5倍

◎＝2.5倍以上

【0045】

表1中において、延伸性評価が◎と○となる2重線で囲む部分のサンプルが実施例であり、それ以外の△と×となる外周領域の部分のサンプルが比較例となる。

上記△と×である比較例のサンプルは電子線照射量が0kGyあるいはTAICの配合量が0.5重量%以下であった。あるいは、TAICの配合量に関係なく電子線照射量が80kGyと120kGyであった。

【0046】

上記表1に示す測定結果より、TAIC濃度が1.0重量%未満(0.5重量%)である比較例は、電子線を照射してもゲル分率が9%以下と上がらなかった。また、ゲル分率はいずれのTAIC濃度でも30～50kGyで最大であり、20kGyではその約80

～90%の効果であることがわかった。さらに照射量が増えると、徐々にゲル分率は減少することも確認できた。

【0047】

延伸性評価では、ゲル分率は50～70%が◎、10～50%と70～90%が○、10～6%が△、5～0%と90～96%が×であった。

これは、架橋によるネットワークによって形状記憶するので、架橋密度が50%より低く、特に10%未満と低下すると収縮性および耐熱性が失われる一方、70%を越え、特に90%を越えると架橋が進みすぎて、形状が強固になって変形しにくくなるため、延伸性、収縮性が低下する。よって、50～70%の範囲が延伸性および熱収縮性が優れることとなると認められた。

【0048】

また、電子線の照射量の好ましい範囲は、前述したように、10kGy～50kGyであった。

これは30～50kGyでTAICによる架橋反応が終了すると、あとはポリ乳酸の分子自身の分解反応がすすむだけとなるためである。即ち、架橋反応の終了後はポリ乳酸の分子の分解で架橋の網があちこちで切断された状態となり、架橋している分子が形状記憶に寄与しなくなり、熱収縮性が低下すると認められた。

【0049】

上記◎と○のサンプルのシート状熱収縮材は、ゲル分率が50～70%とした状態で、ポリ乳酸の熔融温度の150～160℃以上180℃以下の加熱条件下で延伸させている。この延伸時に2.5倍以上延伸することができ、よって、熱収縮させるために160℃以上に加熱すると、TAICで架橋が部分的に切れると共に架橋分子が記憶していた形状へと戻り、40%以上で70%近くまで収縮することとなる。

しかも、ポリ乳酸のガラス転移温度(60℃弱)には熱収縮率は10%以下であり、ゲル分率を50～70%とし架橋を促進しているため、常温では容易に変形せず、耐熱性が改善されていることより、車両用や屋外用に用いられる熱収縮材として好適に用いられる。

【0050】

表1をまとめると、延伸性評価が◎または○のサンプルは、下記の3条件を満たすものであった。

(1)TAICの配合量が1.0重量%～3.0重量%

特に1.0～2.0重量%では◎が多かった。

(2)電子線の照射量が10kGy～50kGy

(3)ゲル分率が50%～70%

【0051】

「熱収縮率の測定」

延伸後のサンプルに熱をかけ、延伸前へ回復する度合いを測定した。

測定方法は延伸サンプルを恒温槽に入れて所定の温度に暖めた後、延伸方向の長さを測定した。40℃より10℃ずつ昇温し、各温度に付いて実施した。

(長さ) 収縮率(%) = (収縮前長さ - 収縮後長さ) / (収縮前長さ) × 100

【0052】

TAICの配合量が1.0重量%、電子線の照射量が20kGyのサンプルの熱収縮率の測定結果を図5のグラフに示す。

図4のグラフに示すように、収縮率は延伸率にかかわらず、140℃までは5%以下で、140℃を越えると収縮を開始し、150℃で40%前後、160℃以上で65～70%であった。

【0053】

上記実施例1と同一のポリ乳酸とTAICとを用い、この混練物より熱収縮チューブを成形した。このチューブに実施例1と同様に電子線を照射量を変えて照射した。照射後に実施例1と同様に延伸し、最大2.5倍まで延伸させ、熱収縮チューブのサンプルを作成

した。

【0054】

収縮チューブとした場合においても、TAICが1.0重量%以上は必要で、電子線の照射量は10～50kGyでゲル分率10～90%とできることが確認できた。

【0055】

上記したように、本発明の生分解性熱収縮材は、電子線を照射してゲル分率を10～90%、好ましくは50～70%の架橋構造としているため、耐熱性を有すると共に延伸後において、該延伸時の温度で熱収縮させると、架橋している網目のネットワークが形状記憶により収縮し、該収縮率を40～80%と従来品より大きくすることができる。

【図面の簡単な説明】

【0056】

【図1】 (A)～(D)は本発明のシートの架橋構造、延伸構造、ガラス転移温度時の構造、熱収縮構造をそれぞれ示す概略図である。

【図2】 (A)～(D)は架橋構造とされていない場合の概略図である。

【図3】 電子線照射量とゲル分率の関係を示すグラフである。

【図4】 収縮温度と収縮率の関係を示すグラフである。

【符号の説明】

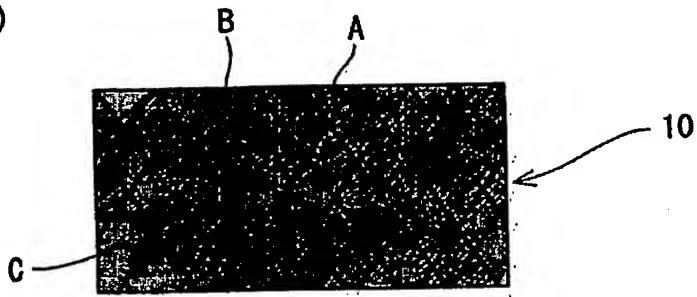
【0057】

- A 結晶部分
- B 非結晶部分
- C 網目

【書類名】 図面

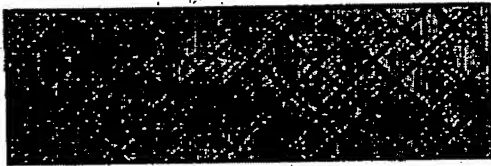
【図 1】

(A)



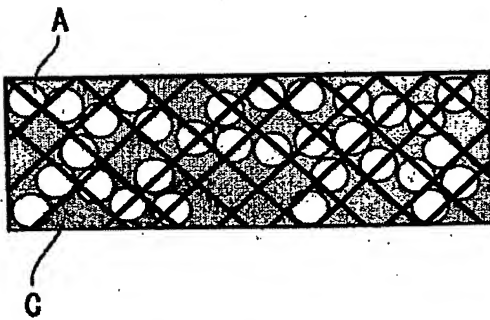
(モノマーによる網目構造)

(B)



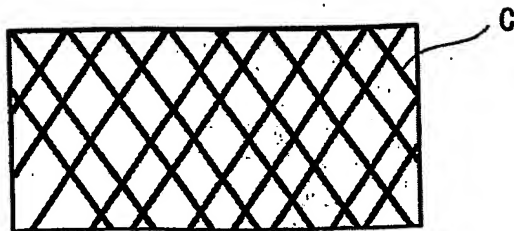
(160~180℃での延伸後の構造)

(C)



(ガラス転移後温度付近で加熱)

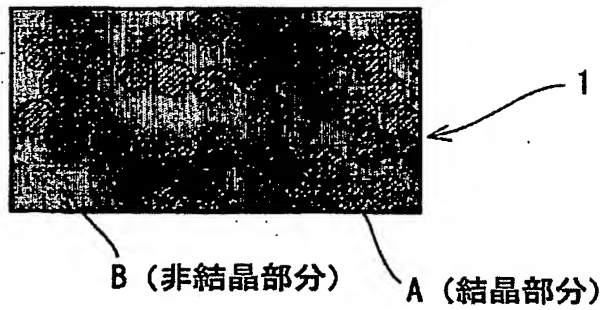
(D)



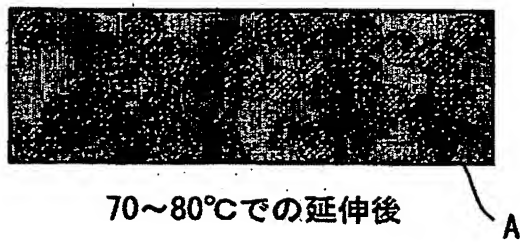
収縮

(融点以上で加熱)

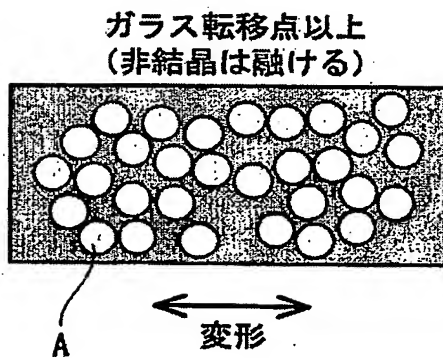
【図 2】
(A)



(B)



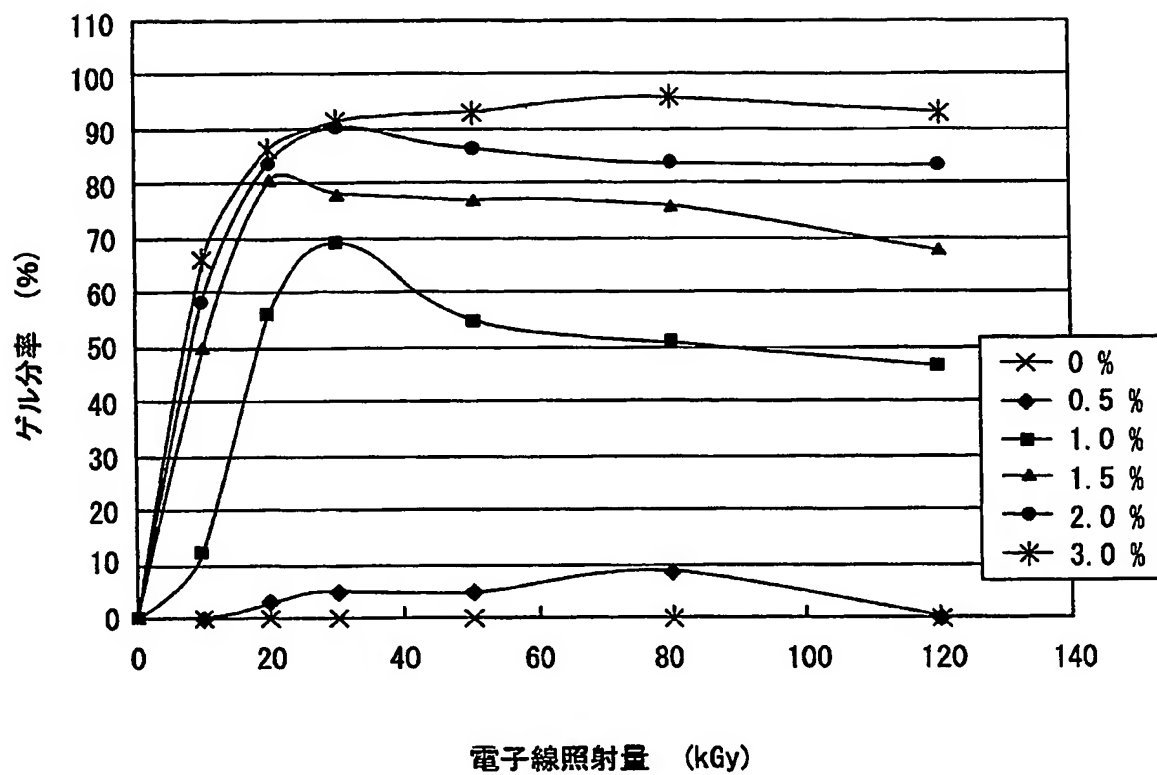
(C)



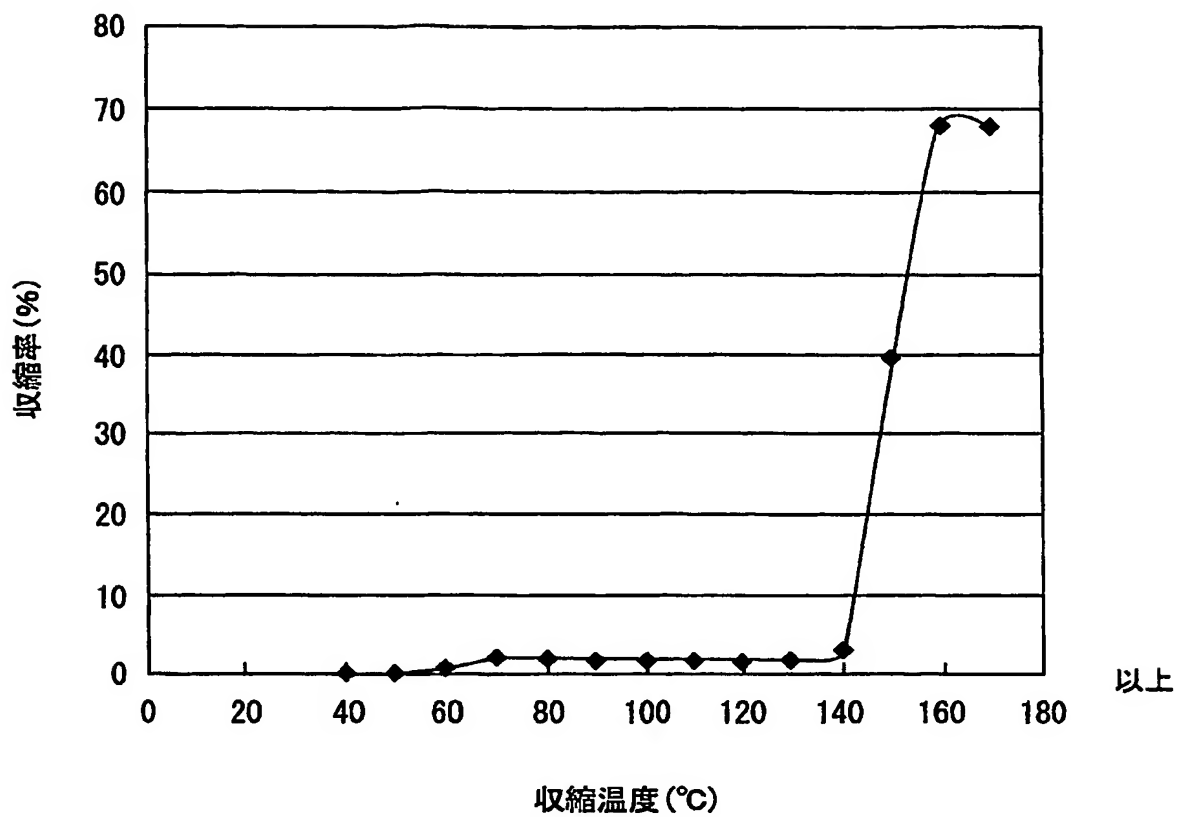
(D)



【図 3】



【図 4】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 生分解性熱収縮材において耐熱性を改善すると共に収縮率を大とする。

【解決手段】 生分解性脂肪族ポリエステル中にアリル基を有するモノマーを低濃度で添加して混練し、該混合物を所要形状に成形した後、電離性放射線を 1 kGy 以上 150 kGy 以下で照射して、架橋反応を生じさせ、ゲル分率を 10% 以上 90% 以下とし、上記電離性放射線の照射後に 60℃～200℃の範囲で加熱しながら延伸させて形成し、延伸時の温度以上で加熱されると収縮率が 40% 以上 80% 以下の範囲で収縮する熱収縮材としている。

【選択図】 図 2

特願 2 0 0 3 - 3 6 5 0 5 8

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [0 0 0 0 0 4 0 9 7]

1. 変更年月日	2 0 0 3 年 1 月 2 7 日
[変更理由]	住所変更
住 所	千葉県柏市末広町 1 4 番 1 号
氏 名	日本原子力研究所

特願 2 0 0 3 - 3 6 5 0 5 8

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [5 9 9 1 0 9 9 0 6]

1. 変更年月日 1 9 9 9 年 8 月 4 日
[変更理由] 新規登録
住 所 大阪府泉南郡熊取町大字野田 9 5 0 番地
氏 名 住友電工ファインポリマー株式会社
2. 変更年月日 2 0 0 4 年 2 月 2 日
[変更理由] 住所変更
住 所 大阪府泉南郡熊取町朝代西一丁目 9 5 0 番地
氏 名 住友電工ファインポリマー株式会社

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.